

PATENT
0171-1041P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: FURUYA, Masaaki et al. Conf.:
Appl. No.: New Group:
Filed: November 20, 2003 Examiner:
For: PREPARATION OF ORGANHALOSILANES

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

November 20, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

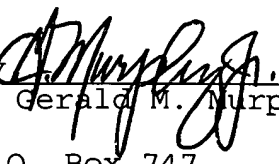
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-338840	November 22, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977
P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

GMM/cqc
0171-1041P

Attachment(s)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

BSUB703-205-8000
0171-1041P
Furuya et al.
Nov. 20, 2003
1081

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月22日

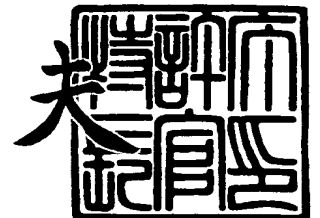
出願番号
Application Number: 特願2002-338840
[ST. 10/C]: [JP2002-338840]

出願人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2003年 8月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3068948

【書類名】 特許願

【整理番号】 14462

【提出日】 平成14年11月22日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C07F 7/12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 信越化学工業株式会社内

【氏名】 古谷 勝昭

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部 2 丁目 1 3 番 1 号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

【氏名】 石坂 肇

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部 2 丁目 1 3 番 1 号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

【氏名】 荒又 幹夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】**【識別番号】** 100120721**【弁理士】****【氏名又は名称】** 小林 克成**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 003207**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オルガノハロシランの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応器内に金属珪素粒子と銅触媒とを含む触体を仕込み、オルガノハライドを含むガスを導入してオルガノハロシランを製造する方法において、導入ガス中のオルガノハライドガス分圧を操作することにより、反応器内を実質的に一定の温度に保持することを特徴とするオルガノハロシランの製造方法。

【請求項 2】 反応器へ導入するガス中のオルガノハライド供給量を調整することにより上記分圧を操作する請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 反応器より排出された不活性ガス及び未反応のオルガノハライドガスを再度反応器へリサイクルする請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 一定流速に保持された反応器において上記リサイクルガスとオルガノハライドガスの比を変えることによりオルガノハライドガス分圧を操作する請求項 1、2 又は 3 記載の製造方法。

【請求項 5】 不活性ガスが窒素ガスである請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の製造方法。

【請求項 6】 反応器へ導入するガス中のオルガノハライド濃度が 15～70 重量%である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はオルガノハロシランの製造方法に関し、更に詳しくは、生成オルガノハロシラン中の有効シランの生産性を高めることができる工業的な直接法によるオルガノハロシランの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

オルガノハロシランの製造は、工業的には、金属珪素と銅触媒とを含む触体とオルガノハライドとの接触反応による、いわゆる R o c h o w 反応により行われ

ている。例えば、メチルクロロシランの製造においては、生成物は主成分であるジメチルジクロロシランの他に、メチルトリクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルジクロロシランや、メチルクロロジシラン類が生成する。この中で最も需要の多いジメチルジクロロシランの収率を高め、かつ、反応速度を高めることが重要である。

【0 0 0 3】

この反応において、メチルトリクロロシランはジメチルジクロロシランに次いで生成量が多く、メチルトリクロロシラン（T）とジメチルジクロロシラン（D）の生成量の重量比をT/Dという指標で表し、この値がより低いことが望まれている。このように、ジメチルジクロロシランの収率と反応速度の両者を高次に両立すべく、数多くの研究者、技術者が、触媒、金属珪素に関する検討、装置上の検討、プロセス上の検討、操業条件の検討等を行っている。

【0 0 0 4】

メチルクロロシランの製造は、工業的には流動層反応器で行われている。この場合、反応温度の適性値は、触媒の種類によって若干異なるが、一般に3 0 0℃前後で行われている。この反応温度を適性値に維持することは、反応速度と有効シランの収率を両立するために極めて重要である。即ち、反応温度が高すぎると副生成物の生成量が増加する。これは、メチルクロライドの分解に起因すると推定される水素基含有シランの増加や、触体表面へのカーボンの堆積、それに伴う触体の劣化などが一因として考えられる。一方、反応温度が低すぎる場合は反応速度が低下し、過度に低い場合にはジメチルジクロロシランの生成も低下する。

【0 0 0 5】

また、急激な温度変化が起こった場合、発熱源となる触体表面の活性点は、熱電対によるマクロな温度測定値以上に温度変化が起こっていることも予想される。そのため、ジメチルジクロロシランの収率は、反応器内の温度変化が仮に小さな変化であっても、敏感に影響されると考えられる。このようなことから、オルガノハロシランの製造期間を通じて、できる限り反応器内の温度変動のないことが好ましい。

【0 0 0 6】

メチルクロロシランの製造は 1 0 数日間から数週間かけて行われ、その間に消費される金属珪素粉末、流動ガスと共に系外に飛散する金属珪素粉末、及び触媒粉末を連続的又は断続的に追加する。その間、触体の反応性は一定ではなく、投入する金属珪素の品質（粒径、粒度分布、不純物濃度など）、触媒種、触媒品質（粒径、粒度分布、不純物濃度など）、触媒濃度、不純物濃度などの影響により、刻一刻と変化する。反応性が変化することにより、発熱量は絶えず変化するため、反応温度の維持には高度な制御性が求められる。また、安全に製造を行う上でも、反応器内温度の上昇がないように反応器内温度を一定値に維持することは極めて重要である。

【 0 0 0 7 】

メチルクロロシランの製造において、反応器内温度を一定値に維持するためには、仕込んだ触体を反応温度付近まで昇温する加熱操作と、メチルクロライドを導入し反応による発熱が開始してからの冷却操作とを必要とする。加熱は、反応器外周に設置されたジャケット及び／又は反応器内に設置されたインナーコイルに熱媒オイルを循環する方法や、直接ヒーターで加熱する方法により行われる。冷却は、反応器外周に設置されたジャケット及び／又は反応器内に設置されたインナーコイルに熱媒オイルを循環させる方法や、空冷により行われる。

【 0 0 0 8 】

反応中の反応温度を所望の値に維持するためには、この冷却量を操作することにより行うことができる。冷却量は、熱媒温度を変える方法、熱媒の流量を変える方法、又はそれらを組み合わせる方法などにより変えることができる。しかしながら、前者では循環させている熱媒オイルの温度を変化させるのに時間がかかるために、温度制御の応答性が非常に悪く、一定の温度に維持させるのは困難であった。更に、装置の規模が大きくなるほど、その応答性が遅くなる問題があった。また、冷却量を増やそうとして熱媒温度を下げると伝熱面の壁面温度が低下し、沸点の高い生成物や金属ハロゲン化物が伝熱面に凝縮し、更に凝縮物に金属珪素粉末や触媒粉末が付着するために、伝熱係数を低下させる問題があった。

【 0 0 0 9 】

後者の場合、温度制御性は前者と比べると良好である。後者は、熱媒オイルの

循環量を増やすことで伝熱係数を高め、冷却量を増加させる方式である。しかし、熱媒オイルの循環量と伝熱係数との関係は単純に比例せず、例えば、熱媒オイルが層流で循環している場合、伝熱係数は流速の約 $1/3$ 乗に比例することから、循環量に対しても約 $1/3$ 乗に比例する。このため、熱媒循環量と伝熱係数の関係は図 1 のようになり、低流量域では、循環量の変化に対し伝熱係数は敏感であるが、高流量域では、循環量の変化に対して伝熱係数の変化は少なくなる。従って、温度の制御性を高めるためには、装置設計の際、熱媒オイル循環量の上限值を大きくとり、定常運転時は、低流量域で運転する必要がある。そのために定常時の冷却能力に対して過大な冷却設備を必要とし、建設コストがかかるという問題があった。

【0010】

また、補助的な温度制御の安定化方法としては、金属珪素と銅触媒とを含む触体に不活性固形物を添加することにより流動層反応帯域の温度コントロール性を高める方法が報告されている（特許文献 1 参照）が、不活性固形物が反応器内に一定の容積を占有するために、反応器容積当りの原料投入量が少なくなり、生産性が低下してしまう。

【0011】

更に、流動床反応器の反応室内に温度制御手段として伝熱コイルの挿入使用が提案されている（特許文献 2 参照）が、これのみでは制御効果は十分ではなかった。また、導入するオルガノハライドガスの供給ガス密度と供給ガス線速の積を特定の範囲とすることにより、高選択性、高収率となるオルガノハロシランの製造方法が提案されている（特許文献 3 参照）が、その管理は複雑である。

【0012】

このように、これらの方法では、温度の制御性（応答性、安定性）が悪い、建設コストが高い、生産性が悪いなどの問題があった。

【0013】

【特許文献 1】

特公平 4-59318 号公報

【特許文献 2】

米国特許第 3, 1 3 3, 1 0 9 号明細書

【特許文献 3】

特開平 9 - 1 9 4 4 9 0 号公報

【0 0 1 4】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、オルガノハロシラン製造用反応器内を適切な温度に保持することにより、オルガノハロシランの製造において、有効シランの生産性を高く維持し、結果として安価なオルガノハロシランの製造方法を提供することを目的とする。

【0 0 1 5】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は上記目的を達成するために鋭意検討を行なった結果、オルガノハロシラン製造用反応器内へ導入するガス中のオルガノハライドガス分圧を操作することにより、オルガノハロシラン生成反応時の反応器内を適切な一定温度に実質的に保持できることを見出した。即ち、原料であるオルガノハライドガスの分圧を操作することにより、反応により生じる熱量を変化させ、極めて精度よく反応器内を適切な温度に保持することができ、有用シランの生産性を高く維持し、結果として安価にオルガノハロシランを製造することができることを知見し、本発明をなすに至った。

【0 0 1 6】

従って、本発明は、反応器内に金属珪素と銅触媒とを含む触体を仕込み、オルガノハライドを含むガスを導入してオルガノハロシランを製造する方法において、導入ガス中のオルガノハライドガス分圧を操作することにより、反応器内を実質的に一定の温度に保持することを特徴とするオルガノハロシランの製造方法を提供する。

【0 0 1 7】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のオルガノハロシランの製造方法は、反応器内に金属珪素と銅触媒とを含む触体を仕込み、オルガノハライドを反応させることにより、下記一般式（1）



(式中、Rは1価炭化水素基、Xはハロゲン原子を示し、nは1～3の整数、mは0～2の整数で、n+mは1～3の整数である。)

で表されるオルガノハロシランを製造するものである。

【0018】

この場合、上記一般式(1)において、Rの1価炭化水素基としては、炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基、アリール基等が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。nは2が好ましく、mは0が好ましく、n+m=2であることが好ましい。Xのハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素が挙げられ、この中で塩素が好ましい。

【0019】

ここで、金属珪素は、通常、珪素の純度が97重量%以上、特に98重量%以上のものを用いることが好ましい。また、金属珪素は粉碎し、適当な粒度を持った粉末として使用することが好ましく、反応器として流動層反応器又は攪拌型反応器を用いる場合は、金属珪素粉末に良好な流動性が得られるように、金属珪素粉末の粒子径は、篩分による重量基準累積分布曲線の50%に相当する粒径として5～150 μ mの範囲とすることが好ましい。

【0020】

銅触媒としては、銅粉末、スタンピング銅等の単体銅或いは酸化第一銅、酸化第二銅、ハロゲン化銅等の銅化合物等種々の形態のものを用いることができる。また助触媒として、亜鉛、錫、アンチモン、アルミニウム、リン、砒素から選ばれる少なくとも1種の促進剤を用いてもよく、これらは単独で用いても銅との合金として用いてもよい。この場合、助触媒としては、金属亜鉛、亜鉛銅合金、塩化亜鉛、酸化亜鉛、酢酸亜鉛のような亜鉛化合物、金属錫、錫銅合金、塩化錫、酸化錫のような錫化合物、金属アンチモン、塩化アンチモン、酸化アンチモンのようなアンチモン化合物、金属アルミニウム、塩化アルミニウム、酸化アルミニウムのようなアルミニウム化合物、金属リン、三塩化リン、酸化リンのような無機リン化合物、トリメチルホスフィン、トリフェニルホスフィンのようなモノア

ルキルホスフィンといった有機リン化合物等の助触媒が挙げられ、また銅触媒と助触媒との組合せとして、上記のようにCu-Zn、Cu-Sn、Cu-Zn-Sn（或いはSb、As）等の銅合金を用いてもよい。この中で、金属亜鉛、亜鉛化合物、金属錫、錫化合物、金属アンチモン、アンチモン化合物、金属アルミニウム、アルミニウム化合物、金属リン、リン化合物（但し、ホスホニウム化合物を除く）が好ましい。

【0021】

上記銅触媒は、反応器中に単独で仕込んでもよい。上記銅触媒の配合量は、有効量であるが、より具体的には、銅触媒の配合量は、金属珪素粉末100部（重量部、以下同じ）に対して銅量に換算して0.1～10部、特に2～8部とすることが好ましい。また、各助触媒の配合量は有効量でよく、好ましくは金属珪素粉末100部に対して0.0001～3部、特に0.001～1部である。とりわけ亜鉛の配合量は、金属珪素粉末100部に対して0.01～2部、特に0.05～1部、錫、アンチモン及び砒素の配合量は、金属珪素粉末100部に対して、いずれか1種類或いは合計で0.001～0.05部、特に好ましくは0.005～0.01部とするのがよい。アルミニウムの配合量は金属珪素粉末100部に対して0.001～1部、特に0.005～0.5部、リンの配合量は0.001～2部、特に0.005～1部とすることが好ましい。なお、亜鉛化合物等の化合物の場合は、それぞれの金属に換算して上記量となるように添加することが好ましい。これらは2種以上併用してもよい。

【0022】

一方、金属珪素と反応させて、上記式（1）のオルガノハロシランを得るためのオルガノハライドとしては、炭素数1～6のオルガノハライドが好ましく、具体的には、塩化メチル、塩化エチル、塩化プロピル、臭化メチル、臭化エチル、塩化ベンゼン、臭化ベンゼンなどを例示することができる。この中で工業的に特に好ましいのは塩化メチル、塩化ベンゼンであり、最も有用なものは塩化メチルである。これを用いて製造されるジメチルジクロロシランに代表されるオルガノハロシランは多くのシリコン樹脂の原料として幅広い用途がある。

【0023】

オルガノハライドは予め昇温し、ガス化した後、反応器へ送入する。この場合、オルガノハライドガスを単独で送入してもよいし、不活性ガスと併せて触体が流動化する量として算出してもよく、用いる反応器の直径と空塔速度から適宜決定されるが、本発明においては後述するように、このオルガノハライドガスの供給量を調整し、オルガノハライドガスの分圧を操作することで、反応器内温度を所望の温度に維持することができる。

【0024】

触体の加熱又は触体への触媒活性付与工程において、反応器の触体の流動化に用いる不活性ガスの流速は、触体の流動化開始速度以上であればよいが、特に流動化開始速度の5倍程度が好ましい。不活性ガスの流速をこの範囲より小さくすると、触体の均一な流動化が困難となり、一方、不活性ガスの流速をこの範囲より大きくすると、金属珪素粉の飛散が増加し、また、不活性ガスのロスや熱のロスが増加するため不利である。また、後述のように、不活性ガスとオルガノハライドを循環使用することがより好ましい。

【0025】

上述のようにして触体への触媒活性付与を行った後、反応器にオルガノハライドを導入し、オルガノハライドと金属珪素とを気-固接触反応させることにより、オルガノハロシランを得ることができる。

【0026】

ここで、本発明の方法においては、反応器へ導入するガス中のオルガノハライドガスの分圧を操作し、反応による熱量を制御することによって、反応器内を適切な温度に保持するものであるが、オルガノハライドガス分圧の操作は、オルガノハライド供給量を調整することにより行うことができ、この供給量は、オルガノハライド導入ラインの調節弁で調節可能であるため、簡単に極めて高い精度で調節できるものである。

【0027】

更に詳述すると、例えば、メチルクロロシランの製造は、工業的には流動層反応器で行われ、この場合、良好な流動状態を保つための流動層の流速確保が必要となる。流動層の流速は、流動状態、伝熱係数、粉体の飛散量等を決める要因と

なり、良好な流動状態と高い伝熱係数が得られ、かつ、粉体が飛散し過ぎないような速度で流動ガスを導入する必要がある。この流速確保は、流動ガス中にメチルクロライドと不活性ガスとを混合することによって行うことができる。更に、反応器内の温度を所望の値に保持し、かつ、流動層の流速、空塔速度を一定にするためには、反応器内温度の維持に必要な分のメチルクロライドを導入し、かつ、不活性ガス供給量を変化させ、総体積流量を一定にする方法を採用することができる。

【 0 0 2 8 】

メチルクロロシランの工業的生産においては、未反応のメチルクロライド及び不活性ガスはリサイクルされる。反応器より排出されたメチルクロロシラン類、メチルクロライド、不活性ガスを含むガスから、メチルクロライドと不活性ガスとを再び反応器に導入することになるが、この場合、メチルクロライドと不活性ガスとをそれぞれ分離してから、メチルクロライドの分圧を調整し、反応器の温度制御ができるように供給し、更に流速確保のために不活性ガスと共に供給することも可能である。

【 0 0 2 9 】

しかし、メチルクロライドと不活性ガスを分離した後に再び混合することは効率的ではないため、反応器より排出されるガスは、メチルクロロシラン類を分離し、メチルクロライドと不活性ガスを含むガスはそれ以上分離せずにリサイクルガスとして再び反応器に導入する方法が経済的である。

【 0 0 3 0 】

この場合、反応器内を適切な温度に保持するためには、メチルクロライドと不活性ガスとを含むリサイクルガスに新規なメチルクロライドを混合し、その混合ガス中のメチルクロライド分圧を操作することになる。そのためには、新規メチルクロライドとリサイクルガスそれぞれの供給量を調整することによりメチルクロライドの分圧を操作することができる。

【 0 0 3 1 】

つまり、新規メチルクロライド／リサイクルガス比を大きくすることにより、流動ガス中のメチルクロライド分圧は大きくなり、発熱量を増やすことができ、

反応器内温度を上昇させることができる。逆に、新規メチルクロライド／リサイクルガス比を小さくすることにより、流動ガス中のメチルクロライド分圧は小さくなり、発熱量は低下し、反応器内温度を低下させることができる。本発明方法では、反応器内の温度の変動幅は、 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内、特に $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内にすることが好ましい。

【0032】

新規メチルクロライド／リサイクルガス比は、新規メチルクロライド供給用調節弁の操作により直ちに切り替わるため、熱媒の温度や流量を操作する方法に比べて極めて短時間で行うことができ、反応温度の制御を極めて精度よく行うことができる。調節弁の操作は手動でも行うことは可能であるが、自動制御機器を用いる方が好ましい。自動制御機器は、反応器内の温度が入力されると、調節弁の開度が出力されるように設置する。自動制御のアルゴリズムは反応器内温度が適切に制御できるものであれば特に限定はないが、PID制御が一般的である。

【0033】

本発明の方法を用いて反応器内温度を適切に維持する具体的な制御方式の一例を図2に基づき詳しく説明する。

図2において、1は流動層反応器、2はサイクロン、3は分離器、4は圧縮機であり、5は自動制御機器、6は調節弁、7は流量計である。また、8は流動層反応器1内に形成される流動層内に設置された温度センサー、9はジャケット、10はインナーコイルであり、11は分散板である。更にF1は生成ガス、F2は微粒子、F3はオルガノハロシランを含む流体、F4はリサイクルガス、F5はパージ、F6は新規オルガノハライド、F7は流動ガスを示す。

【0034】

ここで、反応器内温度は温度センサー8で測定する。温度センサーによる測定値は入力値として5の自動制御機器に送られる。自動制御機器はその値から設定されたアルゴリズムに従い、6の調節弁に対して出力信号を送り、調節弁開度を操作する。このときの新規オルガノハライドガスF6の流量は、7の流量計で測定される。6の調節弁で調節された流量の新規オルガノハライドガスは、F4のオルガノハライド及び不活性ガスを含むリサイクルガスと混合され、F7の流動

ガスとして 1 の流動層反応器に送られる。この流動ガス中のオルガノハライドガス分圧は 6 の調節弁の開度が大きいほど高くなり、小さいほど低くなるため反応器内温度を制御でき、適切な温度に保持される。

【 0 0 3 5 】

反応器内には 1 1 の分散板、1 0 のインナーコイル、反応器の周りには 9 のジャケットが設置され、加熱又は冷却を行うことができる。インナーコイル 1 0 及びジャケット 9 の熱媒の温度は、低すぎると伝熱面に高沸点生成物や金属塩化物が凝縮するため、低すぎないようにする。この熱媒の流量及び温度により冷却量が決定されるため、反応速度に応じて手動又は自動で適切に設定する。反応器内温度が流動ガス中のオルガノハライド分圧で調節しきれない範囲にある場合は、この熱媒の流量と温度の設定によっても加減することができる。

【 0 0 3 6 】

また、反応器より排出されるガス F 1 は 2 のサイクロンにより微粒子 F 2 が捕集され、3 の分離器でオルガノハライド及び不活性ガスを含む低沸点成分が、F 3 のオルガノハロシランを含む生成物と分離される。オルガノハライド及び不活性ガスを含むガスは、リサイクルガスとして 4 の圧縮機により昇圧され、その一部の F 5 はパージされ、一部は新規オルガノハライドと混合され、反応器へ再利用される。

【 0 0 3 7 】

以上は、流動ガス中のオルガノハライド分圧操作方法の一例であるが、上記以外のいかなる方法を用いても、オルガノハライド分圧を操作することによれば、反応器内温度を精度よく制御し、反応温度を維持することが可能となる。不活性ガスとしてはアルゴンガス、窒素ガス、ヘリウムガスなど系内の反応に影響を与えないものであれば特に限定はないが、経済性の面から窒素ガスが好ましい。リサイクルガスには不活性ガス、オルガノハライド以外に反応器内で生成するメタン、エタン、プロパン等の低沸点の炭化水素類が含まれるが、反応に対し大きな影響を与えることはないため、必ずしもそれらのガスを除去する必要はない。また、本発明の方法は、固定床反応器、攪拌床反応器、並びに流動層反応器で実施することもできる。

【0038】

なお、本発明の方法においては、F7の流動ガス中のオルガノハライドガス分圧は0.01～0.50MPa、特に0.03～0.30MPaの範囲であることが好ましい。また、流動ガス中のオルガノハライドの濃度は10～90重量%、特に20～80重量%の範囲が好ましい。流動層内温度は約230～600℃、メチルクロロシラン製造の場合、好ましくは250～350℃である。この場合、本発明の方法によれば、反応器内温度を上記温度範囲内の設定温度の±2℃以内の変動幅とすることができる。

【0039】**【実施例】**

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0040】**〔実施例1〕（メチルクロライド分圧操作による反応温度制御）**

図3に示す熱媒循環用ジャケット、分散板、温度センサーを備えた内径33cm、高さ5mの流動層反応器を用い、メチルクロロシランの製造を行った。

この反応器に窒素ガスを塔内ガス線速が2cm/sになるように流通させながら、金属珪素と触媒量の銅、亜鉛、アルミニウムを含む触体300kgを投入し、その後、ガス線速が18cm/sとなるように窒素ガスを導入し、反応器内温度を285℃まで昇温した。昇温後、メチルクロライドを含有する流動ガスを導入し、反応を開始させた。その際、流動ガス中のメチルクロライド分圧操作により反応器内温度が305℃で一定に保持されるように反応器内温度の自動制御を作動させた。流動ガスは、新規メチルクロライドガスと、流動層反応器より排出されるガスからメチルクロロシランを分離除去したりサイクルガスとを混合して使用し、その混合比を操作することによりメチルクロライド分圧を変化させた。ガス線速は18cm/sを維持させた。

【0041】

反応器へメチルクロライドを導入し反応を開始させると、反応による発熱が生じる。そのため、メチルクロライドを導入すると同時に、ジャケット内に導入す

る熱媒を反応器内温度より低い温度で導入し冷却を行った。

【0042】

図3に基づき、より具体的に反応器内温度制御方法を説明する。なお、図3において、図2と同一構成部品については同一の参照符号を付す。また、図3において、12は熱媒加熱冷却器、13は熱媒流量調節弁を示す。1の反応器内温度は8の温度センサーにより測定した。その値は、入力信号として5の自動制御機器に送った。自動制御機器は、その入力値からPID制御のアルゴリズムに従い、6の新規メチルクロライド流量調節弁に対し出力信号を送るようにした。新規メチルクロライドは、反応器より排出されたガスからメチルクロロシラン類を分離除去したりサイクルガスと混合した後、反応器に導入した。この方法によってメチルクロライド分圧を変化させることにより、反応器内温度を一定に維持させた。冷却のためジャケットへ導入する熱媒は、冷却量がほぼ一定になるように導入熱媒の温度を1日に一回程度、手動で調節し、総流量は一定とした。

【0043】

反応器内の触体量、銅、亜鉛、スズの濃度が一定になるように連続的に触体を追加し、420時間反応を行った。反応器入口のメチルクロライド分圧、及び濃度は、温度制御に従って変化し、分圧は0.067~0.121MPa、濃度は38.2~61.5重量%で推移した。このときの反応器内温度は振れ幅が小さく、 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内で維持することができた。この間の平均の生産速度（単位時間当り、金属珪素重量当りのメチルクロロシラン生産速度）は136（kg-シラン/h-t-Si）、粗メチルクロロシラン中のジメチルジクロロシランの組成は88.2重量%、メチルトリクロロシランの組成は4.5重量%であった。

【0044】

〔比較例1〕（熱媒温度の操作による反応温度制御）

図4に示す熱媒循環用ジャケット、分散板、温度センサーを備えた内径33cm、高さ5mの流動層反応器を用い、メチルクロロシランの製造を行った。

この反応器に窒素ガスを塔内ガス線速が2cm/sになるように流通させながら、金属珪素と触媒量の銅、亜鉛、アルミニウムを含む触体300kgを投入し、その後、ガス線速が18cm/sとなるように窒素ガスを導入し、反応器内温

度を 285℃まで昇温した。昇温後、メチルクロライドを含有する流動ガスを導入し、反応を開始させた。流動ガスは、新規メチルクロライドと、流動層反応器より排出されるガスからメチルクロロシランを分離除去したりサイクルガスとを混合して使用し、ガス線速を 18 cm/s に維持させた。新規メチルクロライド供給量は、32 kg/h で一定量供給した。その際、ジャケットに導入する熱媒の温度操作により、反応器内が 305℃で一定に保持されるように反応器内温度の自動制御を作動させた。

【0045】

図4に基づき、より具体的に反応器内温度制御方法を説明する。なお、図4において、図2、3と同一構成部品については同一の参照符号を付す。また、図4において、14は温度センサー、15は自動制御機器を示す。1の反応器内温度は8の温度センサーにより測定した。その値は入力信号として15の自動制御機器に送った。自動制御機器は、その入力値からPID制御のアルゴリズムに従い、13の熱媒流量調節弁に対し出力信号を送るようにした。これにより12の熱媒冷却器に流れる熱媒流量が調節され、9のジャケットに流れ込む熱媒温度を変化させた。このようにして、9のジャケットに流れる熱媒温度を調節することで、反応器内温度を一定に維持しようとした。ジャケット入口の熱媒温度は、283～305℃の範囲で推移した。熱媒の総流量は一定とした。

【0046】

反応器内の触体量、銅、亜鉛、スズの濃度が一定になるように連続的に触体を追加し、409時間反応を行った。反応器入口のメチルクロライド分圧は0.094～0.119 MPa、濃度は48.0～61.7重量%で推移した。このときの反応器内温度は振幅が大きく、±5℃以内で変動した。この間の平均の生産速度（単位時間当たり、金属珪素重量当りのメチルクロロシラン生産速度）は132（kg-シラン/h・t-Si）、粗メチルクロロシラン中のジメチルジクロロシランの組成は85.9重量%、メチルトリクロロシランの組成は5.6重量%であった。

【0047】

以上の結果から、メチルクロライドガスの分圧操作による反応温度制御の方が

、熱媒温度による制御よりも反応温度の振れ幅が少なく、その結果、ジメチルジクロロシランの収率が高くなることが示された。

【 0 0 4 8 】

【発明の効果】

本発明の方法によると、流動ガス中のオルガノハライドガス分圧を操作することにより、極めて精度よく反応器内温度を制御することが可能となり、絶えず反応性の変化する触体から、オルガノハロシランを安全で安価に、かつ有用シランの生産性を高く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

熱媒流量に対する伝熱係数のプロットである。

【図 2】

本発明のオルガノハロシランの製造装置の一例を示す概略図である。

【図 3】

本発明のメチルクロロシランの製造装置の一例を示す概略図である。

【図 4】

メチルクロロシランの製造装置の一例を示す概略図である。

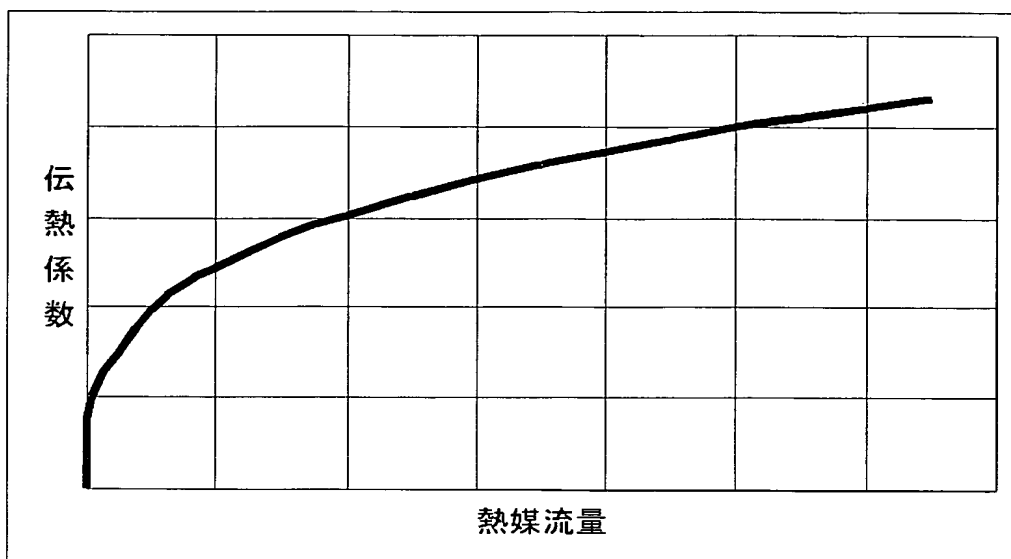
【符号の説明】

- 1 流動層反応器
- 2 サイクロン
- 3 分離器
- 4 圧縮機
- 5 自動制御機器
- 6 メチルクロライド調節弁
- 7 流量計
- 8 温度センサー
- 9 ジャケット
- 1 0 インナーコイル
- 1 1 分散板

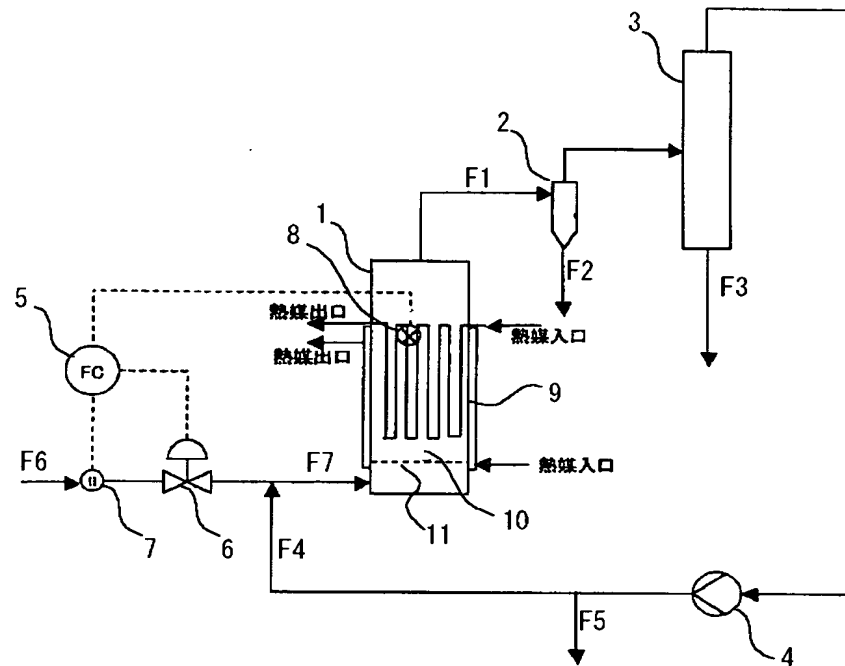
- 1 2 熱媒加熱冷却器
- 1 3 熱媒流量調節弁
- 1 4 温度センサー
- 1 5 自動制御機器
- F 1 生成ガス
- F 2 微粒子
- F 3 オルガノハロシランを含む流体
- F 4 リサイクルガス
- F 5 パージガス
- F 6 新規オルガノハライドガス
- F 7 流動ガス

【書類名】 図面

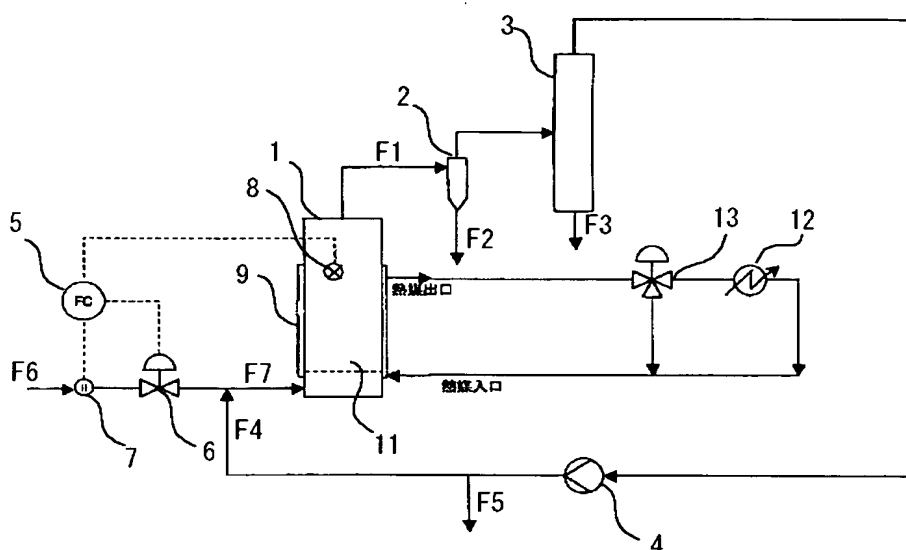
【図 1】



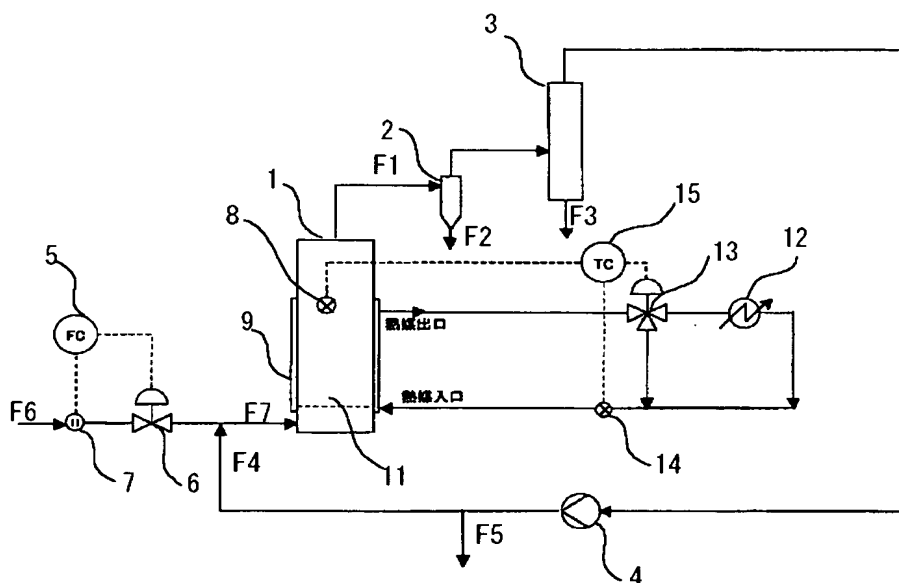
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 反応器内に金属珪素と銅触媒とを含む触体を仕込み、オルガノハライドを含むガスを導入してオルガノハロシランを製造する方法において、導入ガス中のオルガノハライドガス分圧を操作することにより、反応器内を実質的に一定の温度に保持することを特徴とするオルガノハロシランの製造方法。

【効果】 本発明の方法によると、流動ガス中のオルガノハライドガス分圧を操作することにより、極めて精度よく反応器内温度を制御することが可能となり、絶えず反応性の変化する触体から、オルガノハロシランを安全で安価に、かつ有用シランの生産性を高く製造することができる。

【選択図】 な し

特願 2002-338840

出願人履歴情報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名

信越化学工業株式会社

2. 変更年月日

2003年 4月11日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名

信越化学工業株式会社